

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 3/18, 3/00, 11/02, B01D 19/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/34983 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. September 1997 (25.09.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/01216 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. März 1997 (10.03.97) (30) Prioritätsdaten: 196 10 718.0 19. März 1996 (19.03.96) DE 196 20 249.3 21. Mai 1996 (21.05.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LIPHARD, Maria [DE/DE]; Hülsebergstrasse 19, D-45279 Essen (DE). KRAUS, In- grid [DE/DE]; Ellerkirchstrasse 8, D-40229 Düsseldorf (DE). SEITER, Wolfgang [DE/DE]; Lorbeerweg 7, D- 41469 Neuss (DE). SCHRECK, Berthold [DE/DE]; Mau- rerstrasse 26, D-40476 Düsseldorf (DE). JACOBS, Jochen [DE/DE]; Teschensudberg 50, D-42349 Wuppertal (DE). WALDHÖR, Siegfried [AT/AT]; Johann-Strauß-Gasse 41/8, A-2340 Mödling 10 (AT).		(81) Bestimmungsstaaten: CZ, HU, JP, KR, PL, RU, SI, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PARTICULATE FOAM-REGULATING AGENT MADE FROM PARAFFIN (54) Bezeichnung: TEILCHENFÖRMIGES SCHAUMREGULIERUNGSMITTEL AUF PARAFFIN-BASIS (57) Abstract <p>The invention concerns free-flowing granular foam-regulating agents intended for use, in particular, in washing and cleaning agents and consisting of a granular, surfactant-free carrier material (I) with, adsorbed on it, a homogeneous anti-foaming mixture (II) containing 70 to 95 % by wt. of a paraffin wax plus 5 to 30 % by wt. of a bisamide derived from C₂₋₇ diamines and saturated C₁₂₋₂₂ carboxylic acids. The aim of the invention is to improve the effectiveness of such foam-regulating agents, in particular in cold-wash conditions and at medium washing temperatures. This is achieved by using an agent whose paraffin wax is solid at room temperature and of which at least 35 % by wt., but less than 100 % by wt., becomes liquid at a temperature of 40 °C.</p> (57) Zusammenfassung <p>Bei körnigen, rieselfähigen Schaumregulierungsmitteln, die insbesondere zur Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln vorgesehen sind und die aus einem körnigen, tensidfreien Trägermaterial (I) und einem adsorbierten homogenen Entschäumergemisch (II), das 70 Gew.-% bis 95 Gew.-% eines Paraffinwachses sowie 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% eines von C₂₋₇-Diaminen und gesättigten C₁₂₋₂₂-Carbonsäuren abgeleiteten Bisamids enthält, bestehen, sollte die Wirksamkeit insbesondere im Kaltwaschbereich und bei mittleren Waschttemperaturen verbessert werden. Dies gelang durch die Entwicklung eines Mittels, dessen Paraffinwachs bei Raumtemperatur fest ist und bei einer Temperatur von 40 °C zu mindestens 35 Gew.-%, aber weniger als 100 Gew.-% in flüssiger Form vorliegt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Teilchenförmiges Schaumregulierungsmittel auf Paraffin-Basis

Die Erfindung betrifft ein schütt- und rieselfähiges Schaumregulierungsmittel, insbesondere zur Verwendung bei der Herstellung von teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln, enthaltend anorganisches und/oder organisches Trägermaterial und daran adsorbiertes Entschäumergemisch, welches aus Carbonsäure-Bisamiden und bestimmtem Paraffinwachs besteht.

Die Verwendung von Bisamiden als Entschäumer für Waschmittel ist aus der deutschen Offenlegungsschrift DT 20 43 087 bekannt. Die dort genannten Rezepturen besitzen jedoch keine gleichmäßige Entschäumerwirkung über einen großen Temperaturbereich und weisen insbesondere bei niedrigen Washtemperaturen Schwächen auf. In der europäischen Patentschrift EP 087 233 wird ein Verfahren zur Herstellung eines schwachschäumenden Waschmittels beschrieben, bei dem Gemische aus einer öligen beziehungsweise wachsartigen Substanz und Bisamiden auf ein Trägerpulver, insbesondere ein sprühgetrocknetes tensidhaltiges Waschmittel aufgetragen werden. Die ölige beziehungsweise wachsartige Substanz kann zum Beispiel aus Vaseline mit einem Schmelzpunkt von 20 °C bis 120 °C bestehen. In den Beispielen wird für diesen Zweck Mineralöl eingesetzt. Offensichtlich dient diese Komponente in erster Linie als Träger beziehungsweise Dispergiermittel für das Bisamid. Bei einem Einsatz von 2 Gewichtsprozent Entschäumergemisch, bezogen auf das Mittel, werden zwar nach dem Ross-Miles-Test befriedigende Werte erhalten, jedoch erscheinen diese Einsatzmengen für die Praxis viel zu hoch. Außerdem besteht bei dieser Art der Konfektionierung, nämlich dem Aufsprühen des Entschäumergemischs auf das sprühgetrocknete, tensidhaltige Waschmittel die Gefahr, daß sich das Herstellungsverfahren nachteilig auf die Lagerbeständigkeit der sich ausschließlich an der Oberfläche des Schaumregulierungsmittels befindenden Schaumregulierungskomponente auswirkt mit dem Ergebnis, daß deren Aktivität mit zunehmender Lagerzeit abnimmt. Um ihre Wirkung zu steigern und gleichzeitig die erforderliche Anwendungskonzentration herabzusetzen, werden diesen Entschäumern häufig weitere bekannte Schauminhibitoren zugesetzt, insbesondere Polysiloxane oder Polysiloxan-Kieselsäure-Gemische. Polysiloxane sind bei bekannt guter

Entschäumerwirkung jedoch vergleichsweise aufwendig in der Herstellung, was sie als Rohstoffe in der Regel teurer als vergleichbare Wirksubstanzen macht, und besitzen den Nachteil, daß sie oft als in ihrer biologischen Abbaubarkeit im Abwasser nicht völlig befriedigend empfunden werden. Weitere Bisamide enthaltende Mittel sind aus den europäischen Patentschriften EP 075 437 und EP 094 250 bekannt. Dort beschriebene Mittel enthalten jedoch Silikone. Aus der deutschen Offenlegungsschrift DT 28 57 155 sind Waschmittel mit einem Schaumregulierungsmittel bekannt, das hydrophobes Siliziumdioxid und ein Gemisch aus festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls im Gemisch mit Fettsäureestern, enthält. In der europäischen Patentanmeldung EP 309 931 sind Schaumregulierungsmittel beschrieben worden, welche auf ein relativ aufwendiges Gemisch aus Paraffinwachs und mikrokristallinem Paraffinwachs angewiesen sind. Aus der internationalen Patentanmeldung WO 93/17772 sind Carbonsäure-bisamid-enthaltende Schaumregulierungsmittel auf Paraffin-Basis bekannt, bei deren Paraffinwachsenkomponente der Flüssiganteil so niedrig wie möglich liegt und vorzugsweise ganz fehlt. Dort besitzen bevorzugte Paraffinwachsgemische bei 30 °C einen Flüssiganteil von unter 10 Gew.-%, und bei 40 °C einen Flüssiganteil von unter 30 Gew.-%. Derartige Mittel weisen allerdings bei der in neuerer Zeit immer mehr Bedeutung gewinnenden maschinellen Wäsche im Niedrigtemperaturbereich in manchen Fällen eine als unzureichend empfundene Entschäumerleistung auf.

Die Aufgabe bestand in der Bereitstellung eines silikonfreien, rieselfähigen Schaumregulierungsmittels, das in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt über einen breiten Temperaturbereich bis zu Kochwaschtemperaturen wirksam ist, aber insbesondere im Kaltwaschbereich und bei mittleren Waschtemperaturen eine störende Schaumentwicklung noch wirksamer unterdrückt als die Mittel des Standes der Technik. Weiterhin soll das Schaumregulierungsmittel im Gemisch mit üblichen Waschmittelbestandteilen lager- und wirkungsstabil bleiben und keine nachteiligen Auswirkungen auf das Behandlungsgut und die Umwelt ausüben.

Es wurde nun gefunden, daß die bestehende Aufgabe durch Schaumregulierungsmittel gelöst werden kann, welche Carbonsäure-Bisamid und Paraffinwachs mit einem speziellen Schmelzbereich enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist ein körniges, rieselfähiges Schaumregulierungsmittel, enthaltend (I) körniges, wasserlösliches oder wasserdispergierbares, anorganisches und/oder organisches Trägermaterial und (II) daran adsorbiertes homogenes Entschäumergemisch, das (a) 70 Gew.-% bis 95 Gew.-% eines Paraffinwachses beziehungsweise Paraffinwachsgemisches sowie (b) 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% eines von C_{2-7} -Diaminen und gesättigten C_{12-22} -Carbonsäuren abgeleiteten Bisamids enthält, wobei das Mittel dadurch gekennzeichnet ist, daß das Paraffinwachs (Komponente IIa) bei Raumtemperatur fest ist und bei einer Temperatur von 40 °C zu mindestens 35 Gew.-%, insbesondere zu mindestens 45 Gew.-%, und weniger als 100 Gew.-% in flüssiger Form vorliegt.

Im erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittel sind vorzugsweise 80 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 82 Gew.-% bis 92 Gew.-% Trägermaterial (I) und 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 18 Gew.-% Entschäumergemisch (II) enthalten.

Vorzugsweise enthält das Entschäumergemisch (II) 80 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 82 Gew.-% bis 90 Gew.-% Paraffinwachs (a) und 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 18 Gew.-% Bisamid (b).

Das vorzugsweise phosphatfreie Trägermaterial (I) weist eine körnige Struktur auf und besteht aus wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren, tensidfreien Verbindungen, in erster Linie aus anorganischen und/oder organischen Salzen, die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet sind. Zu den wasserlöslichen anorganischen Trägermaterialien gehören insbesondere Alkalicarbonat, Alkaliborat, Alkalialumosilikat und/oder Alkalisulfat, gegebenenfalls mit Zusätzen von Alkalisilikat, wobei letzteres zu guten Kornstabilitäten der erfindungsgemäßen Mittel beitragen kann. Bei dem Alkalisilikat handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung mit einem Molverhältnis Alkalioxid zu SiO_2 von 1:1,5 bis 1:3,5. Die Verwendung derartiger Silikate resultiert in

besonders guten Korneigenschaften, insbesondere hoher Abriebsstabilität und dennoch hoher Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser. Zu den zusätzlich verwendbaren anorganischen Materialien gehören insbesondere Zeolithe und Schichtsilikate, beispielsweise Bentonit. Zu den im Trägermaterial für die erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittel brauchbaren Zeolithe gehören insbesondere Zeolith A, Zeolith P und Zeolith X.

Als organische Trägermaterialien kommen zum Beispiel die Acetate, Tartrate, Succinate, Citrate, Carboxymethylsuccinate sowie die Alkalisalze von Aminopolycarbonsäuren, wie EDTA, Hydroxyalkanphosphonate und Aminoalkanpolyphosphonate in Frage, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Ethylendiaminotetramethylenphosphonat und Diethylentriaminpentamethylenphosphonat. Brauchbar sind ferner wasserlösliche Salze von polymeren beziehungsweise copolymeren Carbonsäuren, beispielsweise Mischpolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure sowie die zum Beispiel aus der internationalen Patentanmeldung WO 93\08251 bekannten Polycarbonsäuren, die man durch Oxidation von Polysacchariden erhält. Bevorzugtes Alkalimetall in den genannten Alkalisalzen ist in allen Fällen Natrium. Auch nicht in Salzform vorliegende organische Substanzen, wie beispielsweise Stärke oder Stärkehydrolysate, können als Trägermaterialkomponenten zum Einsatz kommen. Gemische aus anorganischen und organischen Salzen können vielfach mit Vorteil verwendet werden.

Das Trägermaterial kann darüberhinaus filmbildende Polymere, beispielsweise Polyethylenglykole, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyacrylate und Cellulose-derivate, enthalten. Zu den brauchbaren Cellulosederivaten gehören Celluloseether, insbesondere Alkalicarboxymethylcellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und sogenannte Cellulosemischether, wie zum Beispiel Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, sowie deren Mischungen. Vorzugsweise werden Mischungen aus Natrium-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose eingesetzt, wobei die Carboxymethylcellulose üblicherweise einen Substitutionsgrad von 0,5 bis 0,8 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit und die Methylcellulose einen Substitutionsgrad von 1,2 bis 2 Methylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit aufweist. Die Gemische enthalten vorzugsweise Alkalicarboxymethyl-

cellulose und nichtionischen Celluloseether in Gewichtsverhältnissen von 80:20 bis 40:60, insbesondere von 75:25 bis 50:50. Derartige Celluloseethergemische können in fester Form oder als wäßrige Lösungen verwendet werden, die in üblicher Weise vorgequollen sein können. Derartige filmbildende Polymere sind in dem Trägermaterial vorzugsweise nicht über 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Trägermaterial, enthalten.

Die Trägermaterialkomponente des erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittel enthält in einer bevorzugten Ausführungsform bis zu 99 Gew.-%, insbesondere 60 Gew.-% bis 95 Gew.-% Alkalicarbonat und/oder Alkalisulfat, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumsulfat, bis zu 35 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Alkalisilikat, insbesondere Natriumsilikat und bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% wasserlösliches beziehungsweise in Wasser quellfähiges Polymer, insbesondere Celluloseether.

Das im Entschäumergemisch (II) enthaltene Paraffinwachs (Komponente a) stellt im allgemeinen ein komplexes Stoffgemisch ohne scharfen Schmelzpunkt dar. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise seinen Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in "The Analyst" 87 (1962), 420, beschrieben, und/oder seinen Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Wachs durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Paraffine mit weniger als 17 C-Atomen sind erfindungsgemäß nicht brauchbar, ihr Anteil im Paraffinwachsgemisch sollte daher so gering wie möglich sein und liegt vorzugsweise unterhalb der mit üblichen analytischen Methoden, zum Beispiel Gaschromatographie, signifikant meßbaren Grenze. Vorzugsweise werden Wachse verwendet, die im Bereich von 20 °C bis 70 °C erstarren. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können. Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt der Flüssiganteil bei 40 °C möglichst hoch, ohne bei dieser Temperatur schon 100 % zu betragen. Besonders bevorzugte Paraffinwachsgemische weisen bei 40 °C einen Flüssiganteil von mindestens 50 Gew.-%, insbesondere von 55 Gew.-% bis 80 Gew.-%, und bei 60 °C

einen Flüssiganteil von mindestens 90 Gew.-% auf. Dies hat zur Folge, daß die Paraffine bei Temperaturen bis hinunter zu mindestens 70 °C, vorzugsweise bis hinunter zu mindestens 60 °C fließfähig und pumpbar sind. Außerdem ist darauf zu achten, daß die Paraffine möglichst keine flüchtigen Anteile enthalten. Bevorzugte Paraffinwachse enthalten weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% bei 110 °C und Normaldruck verdampfbare Anteile. Erfindungsgemäß brauchbare Paraffinwachse können beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Lunaflex® der Firma Fuller sowie Deawax® der DEA Mineralöl AG bezogen werden.

Komponente (b) des Entschäumergemischs (II) besteht aus Bisamiden, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkylendiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, p-Phenylendiamin und Toluylendiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethylendiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bis-myristoyl-ethylendiamin, Bis-palmitoyl-ethylendiamin, Bis-stearoyl-ethylendiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethylendiamins.

Die Bisamide liegen vorzugsweise, wie in der europäischen Patentanmeldung EP 309 931 beschrieben, in feinverteilter Form vor und weisen insbesondere eine mittlere Korngröße von weniger als 50 µm auf. Vorzugsweise liegt die maximale Korngröße der Partikel unter 20 µm, wobei mindestens 50 %, insbesondere mindestens 75 % der Partikel kleiner als 10 µm sind. Diese Angaben hinsichtlich der Partikelgröße beziehen sich auf die bekannte Bestimmungsmethode mit dem "Coulter Counter". Zusätzlich zu dem Entschäumergemisch (II) kann ein erfindungsgemäßes Schaumregulierungsmittel weitere Entschäumerwirkstoffe, beispielsweise Silikonöle und deren Abmischungen mit hydrophobierter Kieselsäure, enthalten, vorzugsweise ist es jedoch frei von derartigen zusätzlichen Entschäumerwirkstoffen.

Die Herstellung des Entschäumergemisches (II) kann in der Weise erfolgen, daß man in eine Schmelze des Bestandteils (a) das feinteilige Bisamid (Komponente b) einträgt und durch intensives Vermischen darin homogenisiert. Die Schmelze sollte dazu eine Temperatur von mindestens 90 °C und höchstens 200 °C aufweisen. Vorzugsweise beträgt die Temperatur 100 ° bis 150 °C. Wesentlich für eine gute Wirksamkeit des Entschäumers ist das Vorliegen einer stabilen Dispersion der Bisamid-Teilchen in der Paraffinmatrix, was durch eine der genannten Definition entsprechende Teilchengröße bewirkt werden kann. Zwecks Erzielung dieses Dispersionszustandes kann man ein Bisamid einsetzen und dispergieren, das von vornherein die entsprechende Teilchengröße aufweist, oder man verwendet ein grobteiligeres Ausgangsmaterial und unterwirft die Schmelze einer intensiven Rührbehandlung oder einer Mahlbehandlung mittels Kolloidmühlen, Zahnmühlen oder Kugelmühlen, bis die erwünschte Teilchengröße erreicht ist.

Auch ein vollständiges Aufschmelzen der Bisamide in der Paraffinschmelze und anschließendes schnelles Abkühlen auf Temperaturen unterhalb des Erstarrungspunktes der Bisamide unter gleichzeitigem Homogenisieren der Schmelze kann zu einer entsprechend feinen Kornverteilung der Bisamide führen.

Erfindungsgemäße Schaumregulierungsmittel sind vorzugsweise frei von emulgierend beziehungsweise dispergierend wirkenden Tensiden. Unter Tensiden sind oberflächenaktive Verbindungen mit hydrophobem Molekülteil und hydrophilen anionischen, ampholytischen, zwitterionischen, kationischen und nichtionischen Gruppen zu verstehen, die in wäßriger Lösung oder Dispersion eine reinigende beziehungsweise emulgierende Wirkung entfalten. Der hydrophobe Molekülteil besteht im allgemeinen aus einem Kohlenwasserstoffrest beziehungsweise einem substituierten Kohlenwasserstoffrest oder einem in Wasser schwer löslichen Polyglykoetherrest, zum Beispiel einem Polypropylenglykol- bzw. Polybutylenglykol-Etherrest. Verbindungen mit nichtpolarem Molekülaufbau, insbesondere die genannten filmbildenden Polymere, die unter bestimmten Voraussetzungen in Wasser ebenfalls eine Dispergierwirkung entfalten

können, fallen nicht unter die Definition "Tenside" und können in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein.

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittels kann durch Aufbringen des geschmolzenen Entschäumergemisches (II) auf das körnige Trägermaterial (I) erfolgen, beispielsweise durch sukzessives Zumischen, insbesondere als Spray, zu dem Trägerkorn. Das Trägerkorn, welches in üblicher Weise durch Sprühtrocknen einer wäßrigen Aufschlämmung der Trägersalze erzeugt werden kann, wird dabei durch Mischorgane oder durch Fluidisierung in Bewegung gehalten, um eine gleichmäßige Beladung des Trägermaterials zu gewährleisten. Die dafür verwendeten Sprühmischer können kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden.

Eine Ausführungsform zur Herstellung besteht darin, das körnige Trägermaterial in kontinuierlichem Strom durch die ebenfalls kontinuierlich erzeugte Sprühnebelzone des zumindest teilweise geschmolzenen Entschäumergemischs zu schleudern, wobei Verweilzeiten des Trägermaterials in der heißen Sprühnebelzone von meist weniger als 1 Sekunde erreicht werden können. Weiterhin ist es möglich, unmittelbar im Anschluß daran die Partikel des Schaumregulierungsmittels mit Hilfe eines Gasstroms abzukühlen, so daß die thermische Belastungen des Materials außerordentlich gering gehalten werden kann.

Das vorstehend geschilderte Verfahren greift auf einen Verfahrenstyp zurück, wie er beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 048 312 bekannt ist. Als Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens wird in dieser Druckschrift eine radförmig ausgebildete Mischvorrichtung beschrieben, in der zwei individuell ausgebildete und anzutreibende radförmige Scheiben übereinander gelagert sind. Der einen Scheibe wird das Feststoffpulver zugeführt, die darunterliegende Scheibe wird mit der flüssigen Komponente beaufschlagt. Beide Scheiben laufen mit hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten, die im Bereich von einigen 100 bis einigen 1000 Umdrehungen pro Minute liegen können. Die jeweils beaufschlagten Scheibenflächen und insbesondere der Rand der die Flüssigkeit tragenden Scheibe sind so ausgestaltet, daß

einerseits die Sprühnebelzone vom Rand des mit hoher Umdrehungsgeschwindigkeit laufenden Rades abgeschleudert und kontinuierlich nachgebildet wird, zum anderen wird das dem anderen radförmigen Element kontinuierlich zugeführte körnige Material durch diese Sprühnebelzone der Flüssigphase hindurchgeschleudert. Auf Grund der hohen Arbeitsgeschwindigkeit kommt es zu der sehr kurzen Berührung der zwei Materialphasen miteinander und damit zu einem zeitlich nur sehr kurzen Kontakt der Feststoffteilchen mit der warmen beziehungsweise heißen Sprühnebelphase. Mit der in der EP 048 312 geschilderten Vorrichtung ist das Verfahren besonders gut durchführbar, doch es ist nicht auf Vorrichtungen dieser Art beschränkt. Wesentlich ist die Einstellung einer relativ kurzen Kontaktzeit, die dadurch erreicht wird, daß das feste Gut durch eine kontinuierlich erzeugte Sprühnebelzone hindurchgeschleudert wird, wobei das feste Material gegebenenfalls vor und/oder hinter der Sprühnebelzone gekühlt werden kann.

Die Herstellung des Schaumregulierungsmittels erfolgt in einer weiteren erfindungsgemäßen Ausgestaltung derart, daß man das Trägermaterial (I) in Wasser löst beziehungsweise aufschlämmt, das Entschäumergemisch (II) als ganzes oder in Form seiner getrennten Einzelkomponenten darin dispergiert und diesen Slurry anschließend sprühtrocknet. Der Dispersion wird vorzugsweise ein wasserlöslicher, nichttensidischer Dispersionsstabilisator in Form eines in Wasser quellfähigen Polymeren zugesetzt, da die Komponenten des Entschäumergemisches im wäßrigen Slurry im allgemeinen nicht ausreichend löslich sind. Beispiele hierfür sind die genannten Celluloseether, Homo- und Copolymere von ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Maleinsäure und copolymerisierbaren Vinylverbindungen, wie Vinylether, Acrylamid und Ethylen. Der Zusatz an derartigen als Dispersionsstabilisatoren wirkenden Verbindungen in der wäßrigen Aufschlämmung beträgt vorzugsweise nicht über 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Mittel. Der Wassergehalt des Slurries kann je nach Art beziehungsweise Löslichkeit des Trägersalzes 30 Gew.-% bis 60 Gew.-% betragen. Das Sprühtrocknen der Dispersion kann in im Prinzip bekannter Weise in dafür vorgesehenen Anlagen, sogenannten Sprühtürmen, mittels heißer, in Gleichstrom oder Gegenstrom geführter Trocknungsgase erfolgen. Dabei ist die Trocknung durch im

Gleichstrom mit dem Sprühgut geführte Trocknungsgase bevorzugt, da so der auf die potentielle Heißluftflüchtigkeit einiger Bestandteile des Entschäumergemisches zurückzuführende Aktivitätsverlust auf ein Minimum gesenkt werden kann. Ein besonders bevorzugtes Herstellverfahren mittels Sprühtrocknung bedient sich den aus der deutschen Patentanmeldung DE 40 30 688, der europäischen Patentschrift EP 625 922 oder der internationalen Patentanmeldung WO 93/15815 bekannten Verfahren. Dabei bedient man sich überhitzten Wasserdampfes als Trocknungsgas, das normalerweise im Kreislauf geführt werden kann und außerhalb der Trocknungszone erhitzt wird.

Ein erfindungsgemäßes Schaumregulierungsmittel besteht vorzugsweise aus Partikeln mit einer mittleren Korngröße nicht über 2 mm, insbesondere von 0,1 mm bis 1,6 mm. Vorzugsweise enthält es nicht mehr als 20 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 5 Gew.-% Partikel mit einer Korngröße über 1,6 mm, und nicht mehr als 20 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 5 Gew.-% Partikel mit einer Korngröße unter 0,1 mm. Das erfindungsgemäße Schaumregulierungsmittel weist vorzugsweise ein Schüttgewicht im Bereich von 500 Gramm pro Liter bis 1000 Gramm pro Liter auf. Vorzugsweise wird es zur Herstellung von teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet, wobei als weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittel ihre geringe Einsatzmenge bei guter Entschäumerleistung zu bemerken ist. So gelingt es, die Entschäumerleistung üblicher Entschäumer in der Hochtemperaturwäsche bei etwa 90 °C mit gewichtsgleichen Mengen, bezogen auf Aktivsubstanz, der erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittel auf Paraffin-Basis zu erreichen. Im Niedrigtemperaturbereich beziehungsweise während der anfänglichen Aufheizphase der Mittel- und Hochtemperaturwäsche sind die erfindungsgemäßen Schaumregulatoren den bisher üblichen Entschäumern in der Regel überlegen.

Beispiele**Beispiel 1 : Herstellung von Schaumregulierungsmitteln**

Es wurden aus den in Tabelle 1 angegebenen Rohstoffen wäßrige Aufschlämmungen erzeugt, die gemäß dem Verfahren der europäischen Patentschrift EP 625 922 mit überhitztem Wasserdampf sprühgetrocknet wurden. Dabei wurde das in Tabelle 1 durch seine Zusammensetzung charakterisierte rieselfähige Pulverprodukt **B1** (erfindungsgemäß) und zum Vergleich das ein erfindungsgemäß nicht brauchbares höherschmelzendes Paraffin enthaltende Produkt **V1** erhalten.

Tabelle 1: Zusammensetzung [Gew.-%]

	B1	V1
Paraffin ^{a)}	8,8	-
Paraffin ^{b)}	-	8,8
Bisamid	1,2	1,2
Natriumcarbonat	3	3
Natriumsulfat	58,7	58,7
Natriumsilikat	21,4	21,4
Celluloseether	2,1	2,1
Wasser	auf 100	

a): Erstarrungspunkt nach DIN ISO 2207 45 °C, Flüssiganteil bei 40 °C ca. 66 Gew.-%, bei 60 °C ca. 96 %

b): Flüssiganteil bei 40 °C ca. 9 Gew.-%, bei 60 °C ca. 66 %

Beispiel 2

Durch einfaches Vermischen von jeweils 1,5 Gew.-% an Schaumregulatorgranulat **B1** beziehungsweise **V1** mit einem üblichen Universalwaschmittelbasispulver, welches 21 Gew.-% Zeolith Na-A, 20 Gew.-% Natriumsulfat, 3 Gew.-% Natriumsilikat, 10 Gew.-% Natriumcarbonat, 3,5 Gew.-% polymeres Polycarboxylat (Sokalan® CP5), 8 Gew.-% Natriumalkylbenzolsulfonat, 2 Gew.-% Niotensid, 1,5 Gew.-% Seife, 22 Gew.-% Natriumperborat und 2 Gew.-% TAED, Rest auf 100 Gew.-% Wasser enthielt, wurden Waschmittel hergestellt. Durch Waschversuche (Trommelwaschmaschine Miele® W 918, 3,5 kg saubere Wäsche, Wasserhärte 3 °d, Dosierung 130 g Waschmittel) wurde belegt, daß die erfindungsgemäßen Schaumregulatoren insbesondere bei niedrigen Temperaturen wirksamer sind als der zum Vergleich getestete Schaumregulator des Standes der Technik (**V1**). Man erhielt die in der nachfolgenden Tabelle 2 angegebenen Schaumnoten (Skala von 0 bis 6; 0 = kein Schaum; 3 = Schauglas der Waschmaschine zur Hälfte mit Schaum gefüllt; 5 = Schauglas der Waschmaschine vollständig mit Schaum gefüllt; 6 = Flottenverlust durch Übersäumen; abgelesen wurde beim Waschen im 40 °C-Programm nach der angegebenen Waschkdauer und beim 90 °C-Programm im angegebenen Temperaturbereich). Nach Lagerung (8 Wochen in kaschierten Kartons bei 30 °C und 80 % relativer Luftfeuchte) des Waschmittels mit dem erfindungsgemäßen Schaumregulatorgranulat **B1** ergaben sich keine Verschlechterungen der Entschäumerleistung.

Tabelle 2: Schaumnoten der Schaumregulatoren im Waschmittel

Schaumregulator	40 °C			90 °C		
	< 20 min	< 40 min	> 40 min	< 55 °C	< 75 °C	> 75 °C
B1	0-1,5	0-1,5	0-1,5	0-1,5	0-1,5	2,0-3,5
V1	> 4	> 4	> 4	> 4	> 4	> 4

Patentansprüche

1. Körniges, rieselfähiges Schaumregulierungsmittel, enthaltend (I) körniges, wasserlösliches oder wasserdispergierbares, anorganisches und/oder organisches Trägermaterial und (II) ein adsorbiertes homogenes Entschäumergemisch, das (a) 70 Gew.-% bis 95 Gew.-% eines Paraffinwachses beziehungsweise Paraffinwachsgemisches sowie (b) 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% eines von C₂₋₇-Diaminen und gesättigten C₁₂₋₂₂-Carbonsäuren abgeleiteten Bisamids enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Paraffinwachs (Komponente IIa) bei Raumtemperatur fest ist und bei einer Temperatur von 40 °C zu mindestens 35 Gew.-% und weniger als 100 Gew.-% in flüssiger Form vorliegt.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 80 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 82 Gew.-% bis 92 Gew.-% Trägermaterial (I) und 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 18 Gew.-% Entschäumergemisch (II) enthält.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Entschäumergemisch (II) 80 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 82 Gew.-% bis 90 Gew.-% Paraffinwachs (a) und 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 18 Gew.-% Bisamid (b) enthält.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial (I) bis zu 99 Gew.-%, insbesondere 60 Gew.-% bis 95 Gew.-% Alkalicarbonat und/oder Alkalisulfat, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumsulfat, bis zu 35 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Alkalisilikat, insbesondere Natriumsilikat und bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% filmbildendes wasserlösliches beziehungsweise in Wasser quellfähiges Polymer, insbesondere Celluloseether enthält.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial organische Substanzen, insbesondere Acetate, Tartrate, Succinate, Citrate, Carboxymethylsuccinate, Alkalisalze von Aminopolycarbonsäuren, Hydroxyalkan-

phosphonate, Aminoalkanpolyphosphonate, wasserlösliche Salze von polymeren beziehungsweise copolymeren Carbonsäuren, Stärke, Stärkehydrolysate und/oder deren Gemische, enthält.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Paraffinwachs (Bestandteil II a) bei 40 °C einen Flüssiganteil von mindestens 45 Gew.-%, insbesondere von 55 Gew.-% bis 80 Gew.-% und bei 60 °C einen Flüssiganteil von mindestens 90 Gew.-% aufweist.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Paraffinwachs (Bestandteil II a) weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% bei 110 °C und Normaldruck verdampfbare Anteile enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Bisamid (Bestandteil II b) ein Reaktionsprodukt von Ethylendiamin mit einer gesättigten C₁₄₋₁₈-Carbonsäure ist.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es frei von emulgierend beziehungsweise dispergierend wirkenden Tensiden ist.
10. Verfahren zur Herstellung eines körnigen Schaumregulierungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer wäßrigen Lösung oder Aufschlämmung des Trägermaterials (I), die 30 Gew.-% bis 60 Gew.-% Wasser enthält, das Entschäumergemisch (II), als ganzes oder in Form seiner getrennten Einzelkomponenten, gegebenenfalls unter Zusatz von in Wasser löslichem beziehungsweise quellfähigem Polymer, dispergiert und die Dispersion sprühtrocknet.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man sich überhitzten Wasserdampfes als Trocknungsgas bedient, das im Kreislauf geführt werden kann und außerhalb der Trocknungszone erhitzt wird

12. Verwendung eines körnigen Schaumregulierungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 und/oder hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 oder 11 zur Herstellung von teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/01216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D3/18 C11D3/00 C11D11/02 B01D19/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C11D B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93 17772 A (HENKEL) 16 September 1993 cited in the application see claims 1-20	1-12
A	EP 0 309 931 A (HENKEL) 5 April 1989 cited in the application see claims 1-10	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 June 1997

Date of mailing of the international search report

30.06.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Fouquier, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/01216

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9317772 A	16-09-93	DE 4207552 A	16-09-93

EP 309931 A	05-04-89	DE 3732947 A	13-04-89
		DE 3885563 D	16-12-93
		ES 2059462 T	16-11-94
		US 5002695 A	26-03-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01216

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C11D3/18 C11D3/00 C11D11/02 B01D19/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 93 17772 A (HENKEL) 16.September 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-20	1-12
A	EP 0 309 931 A (HENKEL) 5.April 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-10	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Juni 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30.06.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fouquier, J-P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01216

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9317772 A	16-09-93	DE 4207552 A	16-09-93

EP 309931 A	05-04-89	DE 3732947 A	13-04-89
		DE 3885563 D	16-12-93
		ES 2059462 T	16-11-94
		US 5002695 A	26-03-91
